

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Hiroyuki Okuhira, et al.

Application No.: NEW APPLICATION

Confirmation No.: N/A

Filed: November 21, 2003

Art Unit: N/A

For: CURING COMPONENT AND CURABLE RESIN
COMPOSITION CONTAINING THE CURING
COMPONENT

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-345344	November 28, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith. Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 18-0013, under Order No. ION-0218 from which the undersigned is authorized to draw.

Dated: November 21, 2003

Respectfully submitted,

By 

David T. Nikaido

Registration No.: 22,663

Lee Cheng

Registration No.: 40,949

RADER, FISHMAN & GRAUER PLLC

1233 20th Street, N.W., Suite 501

Washington, DC 20036

(202) 955-3750

Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 8 日
Date of Application:

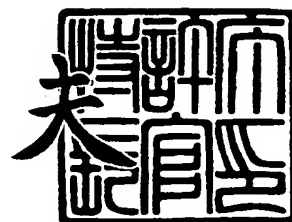
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 5 3 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 5 3 4 4]

出 願 人 横 浜 ゴ ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002082

【提出日】 平成14年11月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C209/62
C08F 8/32
C08F 16/36
C08G 18/10
C08K 5/29
C09J163/00
C09J175/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚
製造所内

【氏名】 奥平 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚
製造所内

【氏名】 兼政 昭仁

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚
製造所内

【氏名】 細田 浩之

【特許出願人】

【識別番号】 000006714

【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710081

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化剤成分およびそれを含有した硬化性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1 級アミノ基含有化合物、(B) ケトン化合物、(C) ケチミン化合物および (D) 水を含有することを特徴とする硬化剤成分。

【請求項 2】

前記硬化剤成分が、(A) 1 級アミノ基含有化合物と (B) ケトン化合物とを混合することで、1 級アミノ基含有化合物、ケトン化合物、ケチミン化合物および水が共存していることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化剤成分。

【請求項 3】

前記硬化剤成分が、(C) ケチミン化合物と (D) 水とを混合することで、1 級アミノ基含有化合物、ケトン化合物、ケチミン化合物および水が共存していることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化剤成分。

【請求項 4】

前記硬化剤成分が、(A) 1 級アミノ基含有化合物、(B) ケトン化合物、(C) ケチミン化合物または (D) 水の 4 成分から選択される、任意の 3 成分以上を混合することで、1 級アミノ基含有化合物、ケトン化合物、ケチミン化合物および水が共存していることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化剤成分。

【請求項 5】

前記硬化剤成分中に含まれる全ケチミン基 ($C=N$) と全 1 級アミノ基 (NH_2) との官能基同士のモル比 ($C=N/NH_2$) が、 $90/10 \sim 3/97$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の硬化剤成分。

【請求項 6】

前記請求項 1～5 のいずれかに記載の硬化剤成分を、硬化剤として含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記硬化性樹脂組成物の主剤に含有されるプレポリマーが、ウレタンプレポリマーであることを特徴とする請求項 6 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記硬化性樹脂組成物の主剤に含有されるプレポリマーが、エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記硬化性樹脂組成物の主剤に含有されるプレポリマーが、ウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 6 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物の主剤に、さらにウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂以外のプレポリマーを含有させることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 11】

ウレタンプレポリマーの末端のイソシアネート基が、第 2 級または第 3 級炭素に結合していることを特徴とする請求項 6 ～ 10 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、2 液型湿気硬化性樹脂組成物に関する。詳しくは、実用上アミン系硬化剤が適用困難であったウレタンプレポリマー等のプレポリマーについても、硬化剤として適用できるアミン系硬化剤で、硬化性樹脂組成物としたときに、2 液型の表面の硬化性および深部硬化性が良好で、可使時間の調整が容易な硬化剤成分、およびそれを含有した硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

室温硬化性の樹脂組成物は、1 液型湿気硬化性組成物（1 液型）と 2 液混合型湿気硬化性組成物（2 液型）の大きく 2 つに分類される。1 液型湿気硬化性組成物は、硬化に必要なプレポリマーとなる樹脂と架橋剤とが、同一の容器に貯蔵され、湿気にさらすことにより硬化する。一方、2 液混合型室温硬化性組成物は、

主剤のプレポリマーと硬化剤とが別々の容器に貯蔵され、主剤と硬化剤の 2 液を混合することで硬化反応が進行する。2 液型は、硬化に必要な主剤と硬化剤が、別個に保存されているため、長期にわたる貯蔵安定性に優れ、硬化剤として活性の高い化合物を使用することができる。また、使用時に主剤と硬化剤の 2 液を混合するので、樹脂組成物表面の硬化性、および深部硬化性のいずれもが、1 液型よりも優れている。1 液型は、硬化に必要な成分が 1 つの容器の中に貯蔵されているので、そのまま使用することができ、操作性に優れているが、貯蔵安定性は 2 液型と比較して明らかに劣っている。また、1 液型のため、活性の高い架橋剤（硬化剤）を配合しにくく、表面の硬化性および深部硬化性が、2 液型と比べて劣っている。

【0003】

2 液混合型硬化性組成物は主剤と硬化剤とからなるが、使用する主剤のプレポリマーにより、硬化剤に制約が生じてしまうことがある。例えば、主剤にウレタンプレポリマーを使用するとき、硬化剤としては反応性が比較的低いポリオール化合物、あるいは芳香族系のアミン化合物が選択されることが多い。これは、反応性の高い活性水素を持った脂肪族系アミン硬化剤を使用すると、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基と急激に反応し、数秒で発熱、ゲル化といった現象が起きてしまい、よく混合できないためである。主剤にエポキシ樹脂を使用する場合は、エポキシ基の常温での反応性がそれ程高くないため、活性の高い脂肪族系アミン硬化剤、チオール基含有硬化剤など幅広い硬化剤を使用することができる。実用上は、硬化性のよい脂肪族系アミン硬化剤を使用するのが一般的であり、それ以外の硬化剤はそれ程汎用されていない。しかし、ウレタンプレポリマー単独で主剤のプレポリマーとして用いた場合だけでなく、ウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂の両方をプレポリマーとして使用する場合にも、前記の通り、アミン系硬化剤がウレタンプレポリマーと劇的に反応してしまうため、アミン系硬化剤は実用上使用不可能であった。この問題を解決するために、アミン系潜在性硬化剤を使用することが考えられるが（例えば、特許文献 1 参照）、潜在性硬化剤は加水分解を受けなければアミノ基の活性水素が現れず、またこの加水分解の速度も遅いため、特に深部硬化性に優れているという 2 液型の特性が大きく

損なわれてしまう。この他に、エポキシ樹脂と過剰のポリアミンとを反応させて生じるアミンアダクトを、各種プレポリマーの硬化剤として用いる方法もあるが、アミンアダクトは高分子量であるため高粘度で、混合作業性が極めて悪く、さらに、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基と当量比で配合するため、配合量を変えて混合することができない。すなわち、ウレタンプレポリマーとエポキシ樹脂の配合比を変化させることができないという欠点があった（例えば、非特許文献1参照）。そこで、ウレタンプレポリマー等の高い反応活性基をもつプレポリマーや、任意の2種類以上のプレポリマーを用いた硬化性樹脂組成物にも使用できる硬化剤、または硬化剤成分が求められていた。

【0004】

【特許文献1】

特開2002-235067号公報

【非特許文献1】

垣内 弘著「新エポキシ樹脂」初版、日本国、昭晃堂出版、1986年9月20日、p. 183～185

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、2液混合型湿気硬化性樹脂組成物の硬化剤成分およびそれを含有した硬化性樹脂組成物に関する。本発明は、主剤としてウレタンプレポリマー、エポキシ樹脂、反応性シリル基末端ポリアルキレンポリオール等の少なくとも1種以上のプレポリマーを使用するときでも、表面の硬化性および深部硬化性が良好で、混合作業性が良く可使時間の調整が容易な2液型湿気硬化性樹脂組成物の硬化剤成分、およびその硬化剤成分を硬化剤として含有する硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

【0007】

(A) 1級アミノ基含有化合物、(B) ケトン化合物、(C) ケチミン化合物および(D) 水を含有することを特徴とする硬化剤成分を提供する。

【0008】

前記硬化剤成分が、(A) 1級アミノ基含有化合物と (B) ケトン化合物とを混合することで、1級アミノ基含有化合物、ケトン化合物、ケチミン化合物および水が共存していることを特徴とする請求項1に記載の硬化剤成分を提供する。

【0009】

前記硬化剤成分が、(C) ケチミン化合物と (D) 水とを混合することで、1級アミノ基含有化合物、ケトン化合物、ケチミン化合物および水が共存していることを特徴とする請求項1に記載の硬化剤成分を提供する。

【0010】

前記硬化剤成分が、(A) 1級アミノ基含有化合物、(B) ケトン化合物、(C) ケチミン化合物または (D) 水の4成分から選択される、任意の3成分以上を混合することで、1級アミノ基含有化合物、ケトン化合物、ケチミン化合物および水が共存していることを特徴とする請求項1に記載の硬化剤成分を提供する。

【0011】

前記硬化剤成分中に含まれる全ケチミン基 ($C=N$) と全1級アミノ基 (NH_2) との官能基同士のモル比 ($C=N/NH_2$) が、 $90/10 \sim 3/97$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の硬化剤成分を提供する。

【0012】

前記請求項1～5のいずれかに記載の硬化剤成分を、硬化剤として含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供する。

【0013】

前記硬化性樹脂組成物の主剤に含有されるプレポリマーが、ウレタンプレポリマーであることを特徴とする請求項6に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

【0014】

前記硬化性樹脂組成物の主剤に含有されるプレポリマーが、エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

【0015】

前記硬化性樹脂組成物の主剤に含有されるプレポリマーが、ウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 6 に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

【0016】

前記請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物の主剤に、さらにウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂以外のプレポリマーを含有させることを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供する。

【0017】

ウレタンプレポリマーの末端のイソシアネート基が、第 2 級または第 3 級炭素に結合していることを特徴とする請求項 6 ～ 10 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の硬化性樹脂組成物について詳細に説明する。

本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる硬化性成分は、主剤のプレポリマーの種類に関わらず、2 液型湿気硬化性樹脂組成物の硬化剤として用いることできる硬化剤成分である（以下、本発明の硬化剤成分と記述する）。また、本発明の硬化剤成分を硬化剤として用いることで、2 液型湿気硬化性樹脂組成物を提供することができる（以下、本発明の樹脂組成物と記述する）。本発明の硬化剤成分は、（A）1 級アミノ基含有化合物、（B）ケトン化合物、（C）ケチミン化合物および（D）水の 4 成分を共存させることを特徴とする。本発明の硬化剤成分を硬化剤として用い、適当な主剤と共に本発明の樹脂組成物とすると、硬化時には硬化剤成分の（A）1 級アミノ基含有化合物と、主剤のプレポリマーの反応活性基とが縮合反応により結合する。

【0019】

本発明の硬化剤成分である（A）1 級アミノ基含有化合物、（B）ケトン化合物、（C）ケチミン化合物および（D）水の 4 成分は、硬化剤成分として共存していることを必要とする。ここで共存とは、前記（A）～（D）の物質のうち、少なくとも 1 つが、反応、揮発、変性等の原因によって完全に存在しなくならな

いことをいう。このような共存の一例としては、図1に例示されるような平衡反応が挙げられる。

【0020】

本発明の硬化剤成分は、(A) 1級アミノ基含有化合物1と、(B) ケトン化合物2とを混合することにより、図1(a)に例示される平衡反応を基礎にして、(A)～(D)の4成分を共存させることができる(後に詳述する実施例1～4参照)。

同様にして、本発明の硬化剤成分は、(C) ケチミン化合物3と、(D) 水4とを混合することにより、図1(b)に例示される平衡反応を基礎にして、(A)～(D)の4成分を共存させることもできる(後に詳述する実施例6参照)。

さらに、本発明の硬化剤成分は、(A)～(D)から選択される任意の3成分以上の化合物を混合することにより、図1(a)、図1(b)に例示される平衡反応を基礎として、(A)～(D)の4成分を共存させることもできる(後に詳述する実施例5参照)。

【0021】

上記いずれの場合にも、硬化剤成分を硬化剤として使用するときには、完全な平衡状態になっている時でも、そうでない時のいずれの状態でも、硬化剤として使用することができる。具体的には、(A) 1級アミノ基含有化合物と、(B) ケトン化合物とを用いる場合は、両者を混合して適当な時間経過後、(A)～(D)が実質的に共存する状態で硬化剤として使用する。より好ましくは、(A)～(D)が平衡状態、または実質的に平衡関係により安定に共存する状態で硬化剤として使用する。本発明の上記の硬化剤成分を調製するにあたって、その他の場合も、同様である。

【0022】

本発明においては、(C) ケチミン化合物がオキサゾリジン化合物5またはエナミン化合物6に置き換わった場合にも、同等の平衡反応が予想されるが、これらの平衡反応も、図1(a)、(b)のそれと実質的に同一であり、本発明に含まれる。このようなオキサゾリジン化合物およびエナミン化合物が関与する平衡反応の一例として、図2(a)、(b)に例示されるものが挙げられる。図2に

において、アミノアルコールは5、オキサゾリジン化合物は6、2級アミノ基含有化合物は7、エナミン化合物は8である。

【0023】

前記(A) 1級アミノ基含有化合物は、1級アミノ基以外の他の官能基を有してもよい。本発明の硬化剤成分に含まれる(A) 1級アミノ基含有化合物には、1級アミノ基が少なくとも1つあることが必要で、それ以外に広く公知の官能基を1つ以上含んでいてもよい。官能基として具体的には、ケチミン基、イミダゾール基、オキサゾリジン基、エナミン基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基の他、ハロゲン原子、硫黄(S)、窒素(N)、酸素(O)を含む炭化水素基が挙げられる。これらの1種類以上の官能基を、少なくとも1つ以上1級アミノ基含有化合物に含むことができ、その種類と数に特に制限はない。

【0024】

上記の1級アミノ基以外の官能基の中でも、ケチミン基、オキサゾリジン基、エナミン基が好ましい。これらの官能基は、前記(A)～(D)を混合して本発明の硬化剤成分とした時に、他の成分との反応性が低く、貯蔵安定性に優れているからである。より好ましくは、ケチミン基、オキサゾリジン基である。これらの官能基は、主剤中のプレポリマーとの反応性が適度に高く、本発明の硬化剤成分を硬化性樹脂組成物の硬化剤として使用した時に、本発明の混合作業性、表面の硬化性が良好で、可使時間の調整が容易という特性が、特に生かされてくるからである。

【0025】

(A) 1級アミノ基含有化合物として特に好ましい態様としては、1級アミノ基を2つ以上有するポリアミンであり、その1級アミノ基のうち、1つを残して他の全てがケトン化合物と反応してケチミン化合物になっている化合物である。このような化合物であれば、残った一つの1級アミノ基により主剤のプレポリマーとの反応が極めて速く進行し、硬化性が高くなると同時に、ケチミン結合($C=N$)が徐々に加水分解して、1級アミノ基が顕現してくる。すると、(A)～(D)の硬化剤成分を硬化剤とする、本発明の樹脂組成物とした時に、可使時間の調整が容易であるという特性が、非常によく現れるからである。

【0026】

以上のような特性をもつ (A) 1級アミノ基含有化合物として具体的には、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、1, 2-ジアミノプロパン、1-アミノ-2, 2-ビス(アミノメチル)ブタン、テトラアミノメタン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ポリアミドアミン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミン、1, 4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジン、ビスヘキサメチレントリアミン、末端に1級アミノ基が結合したポリエーテルポリオール(PPG)、1, 5-ジアミノ-2-メチルペンタン、メタキシレンジアミン(MXDA)等の脂肪族多価アミン化合物；イソホロレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、メンセンジアミン、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、3-アミノメチル-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキシルアミン、ノルボルナン骨格のジアミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラスピロ[5.5]ウンデカン(ATU)等の脂環式多価アミン化合物；フェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォ、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、2, 4-ジアミノアニゾール、2, 4-トルエンジアミン等の芳香族多価アミン化合物；脂肪族および脂芳族ポリアミドアミン、ポリアミン、ウレタンアミン等が挙げられる。

【0027】

さらに3官能以上の多価アミン化合物の具体例としては、1, 1, 1-トリス

(2'-アミノメチル)エタン、テトラキス(2'-アミノメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(2'-アミノエチル)エタン、テトラキス(2'-アミノエチル)メタン、1, 1, 1-トリス(2'-アミノプロピル)エタン、テトラキス(2'-アミノプロピル)メタン、1, 1, 1-トリス(2'-アミノブチル)エタン、テトラキス(2'-アミノブチル)メタン、1, 2, 3-トリス(アミノメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(アミノメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(アミノメチル)ベンゼン等の化合物等も挙げられる。

【0028】

上記に代表される1級アミノ基含有化合物については、先に記載した1級アミノ基以外の官能基で置換されている化合物も含む。このときの官能基については、1種以上の官能基で1つ以上置換していることができ、置換されている場所は1級アミノ基部分を除いてどこでもよい。

【0029】

このような1級アミノ基含有化合物の具体例の中でも、1級アミノ基を構成する窒素原子に結合している炭素が、メチレン($-CH_2-$)となっているものに例示されるように、1級アミノ基の周囲の立体障害が少ないものが好ましい。特に好ましくは、ポリエーテルポリオール骨格で末端にアミノ基を有する化合物、ノルボルナン骨格のジアミン、脂環式のジアミンである。後に詳述するように、これらの1級アミノ基含有化合物をケトン化合物と反応させてケチミン化合物にした時に、ケチミン化合物の安定性がよく長期にわたる貯蔵安定性が良好であり、水との加水分解が速やかに進行するからである。なお、(A) 1級アミノ基含有化合物は、1種単独でも2種以上を併用して使用することができる。

【0030】

本発明において使用される(B)ケトン化合物は、前記(A) 1級アミノ基含有化合物と反応してケチミン結合を形成し、生成物であるケチミン化合物が水と反応することにより分解し、再び(A) 1級アミノ基含有化合物と(B)ケトン化合物を生成することができる化合物である。このとき、反応に直接関与する1級アミノ基とカルボニル基は、それぞれ異なる化合物中にあってもよいし、同一化合物中にあってもよい。即ち、本発明の(A) 1級アミノ基含有化合物のアミ

ノ基と、(B) ケトン化合物のカルボニル基は、それぞれ異なる化合物中に存在することも、同じ化合物中に存在することもできる。したがって、(A) 1級アミノ基含有化合物と (B) ケトン化合物は、互いに異なる化合物であっても、同一の化合物であってもよい。

【0031】

本発明で用いることができる (B) ケトン化合物としては、分子内にカルボニル基を少なくとも 1 つ有する化合物であればよい。好ましくは、カルボニル基 ($C=O$) を形成する炭素原子に結合する側鎖が、炭素数 1 ~ 20 の置換基を有してもよい飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基、または炭素数 3 ~ 20 の置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、または置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を有する化合物である。これらの化合物には、炭素、水素原子以外にも、窒素、酸素、硫黄、リン、ケイ素等の元素周期表に提示されている原子を含むことができる。

【0032】

本発明の硬化剤成分である (B) ケトン化合物としては、広く公知のものを使用することができる。具体的には、メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン (MIBK)、アセトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチル t -ブチルケトン (MTBK)、メチルイソプロピルケトン (MIPK)、ジイソプロピルケトン、メチルシクロヘキシルケトン、エチルブチルケトン、メチルオクチルケトン、ジオクチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、メチルシクロヘキシルケトン、メトキシメチルブチルケトン、メチルシクロヘキシニルケトン、アリールメチルケトン、アセトフェノン、メチルアミルケトン、エチルアミルケトン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、ケトン化合物は 1 種単独でも 2 種以上を併用して使用することもできる。

【0033】

以上に例示されたケトン化合物の中でも、アセトン、MEK、ジエチルケトン、MIBK、MIPK が好ましい。より好ましくは、アセトン、MEK、MIB

K、M I P Kである。これらのケトン化合物は、多くの種類の (A) 1級アミノ基含有化合物との反応性がよく、(A) 1級アミノ基含有化合物と反応して (A) ~ (D) の4成分が共存するまでの時間が短いからである。

【0034】

本発明の硬化剤成分に含まれる (C) ケチミン化合物とは、分子内に少なくとも1つのケチミン結合 ($C=N$) を有する化合物である。ケチミン結合は、アルデヒドやケトン化合物等のケトン基 ($C=O$) を持つ化合物と1級のアミノ基 ($-NH_2$) とが脱水反応することによって生成する。したがって、本発明の (C) ケチミン化合物は、該 (A) 1級アミノ基含有化合物と (B) ケトン化合物とから導かれるものであれば、その組み合わせについて全く制限はない。つまり、前記 (A) 1級アミノ基含有化合物と (B) ケトン化合物の項で記載された、2つの化合物から導かれるケチミン化合物であれば特に制限はない。また、ケチミン化合物は、1種単独でも2種以上を併用して使用することができる。

【0035】

具体的な (A) 1級アミノ基含有化合物と (B) ケトン化合物の組み合わせは、以下に例示される。アセトンとポリエーテルポリオール骨格を持つジアミン、ノルボルナン骨格をもつジアミン、イソホロンジアミン、シクロヘキサン環をもつジアミン、ポリアミンドアミン、ウレタンアミンの組み合わせ、メチルエチルケトンとポリエーテルポリオール骨格を持つジアミン、ノルボルナン骨格をもつジアミン、イソホロンジアミン、シクロヘキサン環をもつジアミン、ポリアミンドアミン、ウレタンアミンの組み合わせ、ジエチルケトンとポリエーテルポリオール骨格を持つジアミン、ノルボルナン骨格をもつジアミン、イソホロンジアミン、シクロヘキサン環をもつジアミン、ポリアミンドアミン、ウレタンアミンの組み合わせ、メチルイソブチルケトンとポリエーテルポリオール骨格を持つジアミン、ノルボルナン骨格をもつジアミン、イソホロンジアミン、シクロヘキサン環をもつジアミン、ポリアミンドアミン、ウレタンアミンの組み合わせ、メチルイソブチルケトン

とポリエーテルポリオール骨格を持つジアミン、ノルボルナン骨格をもつジアミン、イソホロンジアミン、シクロヘキサン環をもつジアミン、ポリアミンドアミン、ウレタンアミンの組み合わせ等々である。

【0036】

様々な可能性がある (A) 1級アミノ基含有化合物と (B) ケトン化合物の組み合わせの中でも、温度、pH等の変化により (A) ~ (D) の化合物の存在比が大きく変化しにくい組み合わせが好ましい。(A) ~ (D) の4成分は、平衡反応を基礎として、互いの濃度に依存して共存している。そして、硬化剤成分中の全ケチミン基の全1級アミノ基に対する存在比 ($C=N/NH_2$) で、表面の硬化性、深部硬化性や可使時間の調整を行うことができる。したがって、本発明の硬化剤成分を硬化剤として用いた硬化性樹脂組成物としたときに、様々な温度、pH、湿度条件において、可使時間の調整が極めて容易となるからである。

【0037】

本発明に使用される (D) 水は、蒸留水またはそれと同等の純度をもった水であり、どのような方法で得られたものでも用いることができる。本発明の硬化剤成分を調製するために、出発物質として (D) 水を使用する場合、大気中の湿気や、(A) ~ (C) の中に不純物や含有水等として混入している水は、(A) ~ (C) の水和物となっている場合を除いて、本発明の (D) 水の中に含まれない。水分子は、様々な物質の中に、常に不純物等の形で混入しており、本発明の硬化剤成分を調製するに当たり、これらの水を完全に制御するのは不可能である。したがって本発明では、制御できる水を本発明の (D) 水として扱う。一方、図1で例示される (A) ~ (D) の4成分が共存するための基礎となる平衡反応においては、上述の制御できない水の中でも、平衡関係に関与してくる水は、平衡状態にある水の中に含まれる。

【0038】

本発明の硬化剤成分中の全1級アミノ基 (NH_2) に対する全ケチミン基 ($C=N$) のモル比 ($C=N/NH_2$) は、 $C=N/NH_2 = 90/10 \sim 3/97$ であるのが好ましい。この範囲であれば、後に詳述するどのようなプレポリマーを用いても、表面の硬化性および深部硬化性が良好で、可使時間の調整が容易と

いう本発明の特性が失われない。より好ましくは、 $C=N/NH_2 = 80/20 \sim 20/80$ である。この範囲であれば、上述の特性に加えて、より多種類のプレポリマーに好適な硬化剤成分となるからである。このような $C=N/NH_2$ を調整するには、(A) 1級アミノ基含有化合物に対して、添加する(B) ケトン化合物の量を変化させることにより、(A) ~ (D) が安定に共存できるモル比を選択することもできる。ここで1級アミノ基とは、(A) ~ (D) の硬化剤成分に含まれる全ての1級アミノ基のことを指し、例えば、ケトン化合物、ケチミン化合物の中に1級アミノ基がある場合も、その1級アミノ基は前記の比 $C=N/NH_2$ の分母の中に計数される。同様にケチミン基とは、(A) ~ (D) の硬化剤成分に含まれる全てのケチミン基のことを指す。

【0039】

前記(A) ~ (D) の4成分が存在していることは、公知の方法により確認することができる。具体的には、 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 、ガスクロマトグラフィー(GC)、IR、紫外吸収スペクトル等が挙げられる。これらの方法は、1種だけでなく2種以上の方法を組み合わせて用いることができ、それによりさらに4成分の存在を強く証明することができる。

【0040】

本発明の硬化剤成分を硬化剤として使用できる、硬化性樹脂組成物の主剤のプレポリマーに、特に制約はない。1例を挙げると、ポリウレタン樹脂(ウレタンプレポリマー)、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂とエポキシ樹脂の混合樹脂、シリコーン系樹脂、変成シリコーン系樹脂、変成シリコーン/エポキシ樹脂、特殊変成シリコーン/エポキシ樹脂、反応性アクリル樹脂、ポリサルファイド系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルウレタン系樹脂が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物の主剤に含まれる樹脂の種類について、特に制限はない。1種単独でも2種以上を併用して使用することもできる。

【0041】

これらのプレポリマーの中でも、ポリウレタン樹脂、ポリウレタン樹脂とエポキシ樹脂の混合樹脂が好ましい。これらのプレポリマーを硬化性樹脂組成物として、アミン系硬化剤と反応させると、プレポリマーの反応活性基との反応が速く

進行し、十分な可使時間が取れなかった。しかし、本発明の硬化剤成分を使用することにより、実用上十分な可使時間が取れることに加えて、可使時間の調整が容易に行えるので、天候、温度、湿度または作業の制限時間によって、適宜可使時間を調節することができるからである。また、本発明の硬化剤成分を使用することにより、複数の異なる反応活性基を持つプレポリマーであっても、同時に主剤として使用でき、未知の特性をもつ硬化性組成物の開発が可能となるからである。

【0042】

本発明の硬化性樹脂組成物の主剤に含有できるウレタンプレポリマーとは、末端に少なくとも1つのイソシアネート基(NCO)を含有する化合物である。このイソシアネート基は、ウレタンプレポリマーの主鎖になるポリオール化合物に、イソシアネート基を持つ化合物を付加させることにより得ることができる。イソシアネート基をポリオール化合物の導入するには、広く公知の方法を用いることができる。

【0043】

ウレタンプレポリマーの主鎖となる化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、エーテルエステルポリオール、アクリルポリオール、含燐ポリオール、ハロゲン含有ポリオールおよびポリブタジエンポリオール等のポリオール化合物が挙げられる。これらの中でも、各化合物の入手のしやすさ、コスト、イソシアネート基含有化合物との反応性などの点から、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオールが好ましい。

【0044】

ウレタンプレポリマーの主鎖に用いられるポリオール化合物の平均分子量は、500～20000が好ましい。より好ましくは、1000～10000である。この範囲であれば、硬化後の樹脂組成物は適度な弾性があり、低分子量のため架橋度が高くなって脆くならず、また高分子量のため硬化反応の進行が遅くなって表面の硬化時間が長くなることもないからである。

【0045】

ウレタンプレポリマーを合成するために用いられるイソシアネート基含有化合物としては、ポリオール化合物の末端のヒドロキシル基と反応してイソシアネート基を付与するものであれば、広く公知のものを使用することができる。具体的には、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、H₁₂MDI等のMDI；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等のTDI；ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート（NDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、H₆XDI、p-フェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエンジイソシアネート、1, 3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）-ベンゼン、1, 4-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）-ベンゼン、1, 3-ビス（1-イソシアナトメチル）-ベンゼン、1, 5-ジメチル-2, 4-ビス（イソシアネート-メチル）-ベンゼン、1, 5-ジメチル-2, 4-ビス（イソシアナトエチル）-ベンゼン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ビス（イソシアナトメチル）-ベンゼン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン等の芳香族系ポリイソシアネート；エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、オクタメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、 ω , ω' -ジプロピルエーテルジイソシアネート、リジンジイソシアネート（LDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMDI）等の脂肪族系ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート（IPDI）、シクロペンテンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、4-メチル-1, 3-ジイソシアナトシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートの脂環式ポリイソシアネート；ノルボルナン骨格のジイソシアネート（NBDI）等が挙げられる。

【0046】

これらのイソシアネート基含有化合物の中でも、MDI、TDI、XDI、TMXDI、IPDI、NBDIが好ましい。工業的に比較的大量に生産されているため、コストが低く入手が容易であると共に、ウレタンプレポリマーの主鎖となるポリオール化合物との反応性がよく、均一なプレポリマーが得られるからである。また、本発明の樹脂組成物では、アミン系硬化剤を使用しているのもので、どのようなイソシアネート基含有化合物を原料として合成されたウレタンプレポリマーでも、本発明の表面の硬化性が良好で、深部硬化性が優れているという特性を損なうことがない。1種類のウレタンプレポリマーを合成するにあたり、イソシアネート基含有化合物は1種類のポリオール化合物に対し、1種単独でも2種以上を併用して用いることもできる。

【0047】

上記のイソシアネート基含有化合物の中でも、イソシアネート基が第2級炭素または第3級炭素に結合したものが、特に好ましい。このようなイソシアネート基含有化合物として具体的には、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等が挙げられる。

【0048】

本発明の樹脂組成物中のウレタンプレポリマーは、1種単独のものであっても2種以上のそれを使用することができる。具体的には、MDIウレタンプレポリマー、TMXDIウレタンプレポリマー、TDIウレタンプレポリマー、TODIウレタンプレポリマー、XDIウレタンプレポリマー、HDIウレタンプレポリマー、LDIウレタンプレポリマー、IPDIウレタンプレポリマー、TMDIウレタンプレポリマー、NBDIウレタンプレポリマー等の中から、任意の1種以上のウレタンプレポリマーを使用することができる。好ましくは、MDIウレタンプレポリマー、TMXDIウレタンプレポリマーである。これらのプレポリマーは、末端のイソシアネート基の加水分解性が低いため、本発明の硬化剤成分中の（A）1級アミノ基含有化合物の割合が高くとも、硬化中の樹脂組成物の発熱、発泡等が抑制されるからである。

【0049】

本発明の樹脂組成物の主剤として、ウレタンプレポリマーを用いた場合には、

それ以外のプレポリマー（樹脂）も使用することができる。それ以外のプレポリマーとしては、エポキシ樹脂、シリコン系樹脂、変成シリコン系樹脂、ポリサルファイド系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルウレタン系樹脂等が例示される。これらの樹脂の中でも、エポキシ樹脂、変成シリコン系樹脂が好ましい。本発明の硬化剤成分との反応が、ウレタンプレポリマーと同等であるため、硬化後の樹脂組成物の性質が、用いた樹脂本来の性質を損なうことがないからである。これらのウレタンプレポリマー以外のプレポリマーは、1種単独でも2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0050】

ウレタンプレポリマーを本発明の樹脂組成物の主剤として使用した場合、それ以外のプレポリマーとしては、前述の通り広く公知のプレポリマーを使用することができる。このときウレタンプレポリマー以外のプレポリマー（non-NC O）の配合割合は、ウレタンプレポリマー（U-NC O）に対し、non-NC O/U-NC O = 95/5 ~ 0/100 質量部%が好ましい。この範囲であれば、本発明の硬化剤成分がウレタンプレポリマーとそれ以外のプレポリマーと満遍なく反応し、本発明の樹脂組成物の表面の硬化性、深部硬化性および混合作業性がよいという特性のバランスが特に優れているからである。

【0051】

本発明の樹脂組成物のプレポリマーとして用いられるエポキシ樹脂とは、分子末端に反応活性基としてエポキシ結合を2つ以上持つ化合物のことで、このような化合物であれば特に制限はない。

【0052】

エポキシ樹脂（化合物）の具体例としては、次のような化合物が挙げられる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、O-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート（TGIC）等を例示できる。より具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類および/または α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒ

ドロキシナフタレン等のナフトール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のホルミル基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換又は非置換のビフェノール、スチルベン系フェノール類等のジグリシジルエーテル；ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテル；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等のカルボン酸類のグリシジリエステル；アニリン、イソシアヌール酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂等である。このようなエポキシ樹脂の中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。なお、これらのエポキシ樹脂は1種単独でも2種以上を併用して使用することもできる。

【0053】

これらのエポキシ樹脂には、その炭化水素を主とした骨格に、ハロゲン、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素等の原子を含む官能基、より具体的にはハロゲン原子、エーテル基、エステル基、アシル基、ホルミル基、カルボニル基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、イミノ基、アニリド基、ニトロ基、チオール基、チオエーテル基、リン酸基、アジド基などを有するものも含まれる。また、エポキシ樹脂の平均分子量は、180～5000が好ましい。これ以上、高分子量になると、エポキシ樹脂の粘度が高くなりすぎて取り扱いにくくなり、低分子量過ぎると硬化後の樹脂組成物が脆くなるからである。

【0054】

本発明の樹脂組成物の主剤として、エポキシ樹脂を用いた場合には、それ以外のプレポリマーも使用することができる。それ以外のプレポリマーとしては、ウレタンプレポリマー（ポリウレタン樹脂）、シリコーン系樹脂、変成シリコーン系樹脂、ポリサルファイド系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルウレタン系樹脂等が例示される。これらの樹脂の中でも、ウレタンプレポリマー、変成シリコーン系樹脂が好ましい。本発明の硬化剤成分との反応が、エポキシ樹脂と同等である

ため、硬化後の樹脂組成物の性質が、用いた樹脂本来の性質を損なうことがないからである。これらのエポキシ樹脂以外の樹脂は、1種単独でも2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0055】

本発明の樹脂組成物のエポキシ樹脂 (E p o) 以外のプレポリマー (n o n - E p o) の、全プレポリマーに占める割合は、 $n o n - E p o / E p o = 95 / 5 \sim 5 / 95$ 質量部%が好ましい。この範囲であれば、耐熱性、耐薬品性がよく、可撓性に優れているというエポキシ樹脂固有の特性が保持されるからである。

【0056】

本発明の樹脂組成物には、主剤のプレポリマーとしてウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂を用いることができる。このとき用いられるウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂は、前記の通りの性質を持ち、上述の原料により合成されたものを使用することができる。ウレタンプレポリマー (U - N C O) およびエポキシ樹脂 (E p o) を同時に使用するときの両プレポリマーの質量部比 (U - N C O / E p o) は、 $U - N C O / E p o = 100 / 0 \sim 0 / 100$ であり、この範囲の中で用途に応じて様々な比に変化させることが可能である。さらに、ウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂以外のプレポリマーを主剤に配合する場合、全プレポリマーに対する割合は1～50質量部%であることが好ましい。

【0057】

本発明の硬化性樹脂組成物において、ウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂以外で、主剤に含有できるプレポリマーに特に制約はない。1例を挙げると、シリコーン系樹脂、変成シリコーン系樹脂、特殊変成シリコーン樹脂、反応性アクリル樹脂、ポリサルファイド系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルウレタン系樹脂が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物の主剤に含まれる樹脂の種類について、特に制限はない。1種単独でも2種以上を併用して使用することもできる。

【0058】

本発明の樹脂組成物には、本発明の特性を損なわない範囲で、種々の充填剤、可塑剤、硬化触媒、揺変剤、脱水剤、軟化剤、安定剤、着色剤、タレ防止剤、物性調整剤、難燃剤、補強剤、揺変剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、

染料・顔料、溶剤等の公知で種々の添加剤を配合することができる。これらの添加剤は、本発明の 2 液混合型湿気硬化性樹脂組成物の主剤、硬化剤のどちらか一方または両方に、種類、配合量に関係なく配合することができる。

【0059】

本発明の樹脂組成物には、広く公知の充填剤を配合することができる。充填剤は、硬化後の樹脂組成物の熱膨張係数、弾性率、熱伝導性、機械強度、難燃性、電気特性、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性、増量性等を重視して配合されてきたが、本発明の樹脂組成物においては、用途に応じて添加する充填剤の種類、および配合量を変化させることができる。硬化後の樹脂組成物に与える充填剤のこれらの性質から、充填剤は主剤中に含まれる全プレポリマー 100 質量部に対し、0.1～500 質量部が好ましい。

【0060】

配合できる充填剤として具体的には、次のようなものが挙げられる。アスベスト、プルミナ、アタバルジャイト、火山灰、シラスバルーン、カーボンブラック、グラファイト、微粉ケイ酸、ケイ酸カルシウム、珪藻土、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、スレート粉、セルサイト、石英粉、熔融シリカ粉、ボロンナイトライド、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、長石粉、二酸化モリブデン、バライト、ホワイต์カーボン、マイカ、カオリンクレー、ロウ石クレー、石膏、シリカ、霞石、閃長石、重晶石、水酸化カルシウム、ホウ酸バリウム、ホウ酸亜鉛、クリオライト、ライムストーン、ガラス、ベントナイト、ガラス繊維、石綿、ガラスフィラメント、エポナイト粉末、セラック、コルク粉末、骨粉、木粉等が挙げられる。これらの充填剤の中でも、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカが好ましい。なお、充填剤は、1 種単独でも 2 種以上を併用して使用することができる。

【0061】

本発明の樹脂組成物には、公知の硬化触媒（縮合触媒）を使用することができる。硬化触媒は、主剤の樹脂と硬化剤が架橋されて三次元の網目状構造をとるための、硬化反応を促進するために配合されるが、硬化性樹脂組成物の表面の硬化性、可使時間の調整等の理由から、本発明においては必須の添加剤ではない。ま

た、硬化触媒を多量に配合すると、硬化後の樹脂組成物の耐熱性の低下、着色等の問題もあるので、本発明の樹脂組成物中の硬化触媒は、全プレポリマー 100 質量部に対し、5 質量部以下配合されることが好ましい。

【0062】

硬化触媒の具体的な例示としては、以下のものが挙げられる。ジメチルスズジラウレート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ等のスズカルボン酸塩類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクタン酸鉛、オクタン酸ビスマス等のオクタン酸金属塩；等の金属触媒やブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、N，N-ジメチルシクロヘキシルアミン等のモノアミン類；N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルプロパン-1，3-ジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルヘキサン-1，6-ジアミン等のジアミン類；N，N，N'，N''，N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N，N，N'，N''，N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン等のトリアミン類；N-メチルモルホリン、N，N'-ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-(2ジメチルアミノ)-エチルピペラジン等の環状アミン類；ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N，N，N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン等のアルコールアミン類；ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス(3-ジメチル)アミノプロピルエーテル等のエーテルアミン類；等のアミン系触媒、またはこれらの塩化合物が挙げられる。

【0063】

このような硬化触媒の中でも、スズカルボン酸塩類、チタン酸エステル類等の金属触媒が好ましい。アミン系触媒はアミノ基を有するため、このアミノ基がプレポリマーの反応活性基と反応して、プレポリマーと硬化剤との硬化反応を阻害

する可能性があるからである。

【0064】

本発明の樹脂組成物には、広く公知の可塑剤を配合することができる。具体的には、ジオクチルフタレート (DOP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジメチルフタレート (DMP)、ジイソノニルフタレート (DINP)、ジノニルフタレート (DNP)、ブチルベンジルフタレート (BBP)、フタル酸イソデシル (DIDP) 等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル (DOA)、アジピン酸ジイソノニル (DINA)、アゼライン酸ジオクチル (DOZ)、コハク酸ジオクチル (DOC)、コハク酸イソデシル (IDC)、セバシン酸イソデシル (IDS) セバシン酸ジブチル (DBS) セバシン酸ジオクチル (DOS)、オレイン酸ブチル、アセチルクエン酸トリブチル (ATBC) 等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリストリールエステル等のグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；ポリエステル系可塑剤；パインタール、リノール酸、オレイン酸、アビエチン酸、菜種油、綿実油、落下生油、ひまし油、パーム油等の植物油系；エキстенダー、プロセス油、パラフィン系油、ナフテン系油、芳香族系油等の鉱物油系；モノエステル系、エポキシ系、塩素化パラフィン系、エーテル系、チオエーテル系、ポリエステル系、ポリエーテル系等の合成可塑剤系；等が挙げられる。これらの可塑剤の中でも、DINA、DOP、DOA、DINPが好ましい。なお、これらの可塑剤は1種単独でも2種以上を併用して使用することもできる。

【0065】

本発明の硬化剤成分は、2液型湿気硬化性の樹脂組成物の硬化剤として用いることができるもので、(A) 1級アミノ基含有化合物、(B) ケトン化合物、(C) ケチミン化合物、(D) 水の4成分が、共存していることを特徴とする。この硬化剤成分を硬化剤として使用できる樹脂 (プレポリマー) に特に制限はなく、これまで実用上アミン系硬化剤を使用することができなかったウレタンプレポリマー等のプレポリマーや、2種以上のプレポリマーを主剤として使用するとき

についても用いることができるなど、新規の樹脂組成物の開発に極めて有用な硬化剤成分である。

【0066】

本発明の硬化剤成分を硬化剤として用いる 2 液混合型湿気硬化性樹脂組成物は、大気中の湿分や硬化剤中の水により、アミンの保護基のケトンが外れ、活性の高いアミンが生成し、硬化反応が進行する。硬化反応が進行しているときは、(A) 1 級アミノ基含有化合物が主剤のプレポリマーと縮合するので、(A) が消費されていくことになる。しかし、(A) ~ (D) の 4 成分は平衡反応を基礎にして共存しているので、消費された (A) 1 級アミノ基含有化合物を補うように平衡が移動し、硬化剤成分の中で (A) が常に安定供給され、硬化反応が定常的に進行する。表面の硬化性および深部の硬化性が優れていると、2 液型のため可使時間が問題となるが、本発明の硬化剤成分の 4 成分中に含まれる、1 級アミノ基とケチミン基とのモル比を調整することで、可使時間も自由度が高く調整することができる。

【0067】

また、本発明の樹脂組成物は 2 液混合型であるので、その長所である貯蔵安定性は保持されている。ゆえに、本発明の硬化剤成分およびそれを用いた樹脂組成物は、幅広い用途に用いることができる。以上のような優れた特性から本発明の樹脂組成物は、建築用シーリング材、塗料、自動車製造用シーリング材、目止め材、接着剤、顔料、プライマー等の用途に好適である。

【0068】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 5) 下記表 1 に示す質量部配合された組成物を、主剤と硬化剤を別々に調製し、高粘度用混合ミキサー等で均一に分散させた。硬化剤中に、(A) ~ (D) の 4 成分が存在することを、 $^1\text{H-NMR}$ を使用して確認した後、主剤と硬化剤の 2 液を混合して湿気条件下で硬化反応を行い、混合時の作業性および硬化時の樹脂表面の硬化時間、硬化後の樹脂組成物の深部硬化性

を測定した。

【0069】

(1) 混合作業性

下記表1の組成で調製された樹脂組成物の主剤180gに対し、それに対応する硬化剤を、500mlポリカップに入れて薬さじでかき混ぜる。このとき、2液を混合してから10分後の、薬さじを動かすのに必要な力の大きさについて、薬さじを小さな力で動かすことができる場合を「○」、ゲル化して動かすことができない場合を「×」と評価した。

(2) 樹脂組成物表面の硬化時間の測定（表面の硬化性）

樹脂組成物表面の硬化時間は、硬化反応開始後に樹脂組成物の表面タックがある時間、即ちタックフリータイムを硬化時間とした。下記表1の組成の主剤と硬化剤の樹脂組成物を用意し、この2液を均一になるように十分に混合して、縦5cm×横5cm×高さ5cmのポリエチレン製の枠の中に気泡が入り込まないように流し込んだ。そして、側面が大気に触れていない状態にして、その上端の大気に触れている表面を平らにならした。この試験体を20℃55%湿度条件下におき、このときを、硬化時間を測定するための基準とする。次に、試験体の大気に接触している表面を、ポリエチレン製のフィルムで軽く触れ、試験体がフィルムに付着しなくなるまでの時間（タックフリータイム）を測定し、樹脂表面の硬化時間とした。タックフリータイムは、1時間未満の時は10分単位で、1時間以上の時は1時間単位で表記した。

(3) 樹脂組成物の深部硬化性の評価

前記(2)で使用した試験体について、硬化反応開始24時間後に、試験体の周囲を覆っている枠ごと、硬化後の樹脂組成物をナイフで切断する。そして、前記(2)と同様に、その断面をポリエチレン製のフィルムで軽く触れ、試験体の表面タックがなくなっている上面から深さ(mm)を測定し、これを深部硬化厚（深部硬化性）として評価した。深部硬化厚は、1mm未満である時は「<1」、10mm以上である時は「>10」と表記した。

【0070】

【表 1】

		第1表										
		実施例			比較例		実施例			比較例		
		1	1	2	2	3	4	3	4	5	6	5
主 剤	MDI末端ウレタンプレポリマー	100	100	100								
	TMXDI末端ウレタンプレポリマー							80	80	80	80	80
	エポキシ樹脂				100	100	100	20	20	20	20	20
	炭酸カルシウム	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
硬 化 剤	ジェファーマミンD230	7.7	7.7									
	NBDA				20.1	20.1		8.1	8.1	8.1		8.1
	アセトン				3.0			3.1	1.2	1.2		
	MEK	2.4										
	ケチミン化合物			14			55				22.2	
	水									0.5	2.0	
	炭酸カルシウム	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	可塑剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
混合作業性		○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×
硬 化 性	表面の硬化時間 (hrs)	1	—	3	6	0.5	20	6	5	3	8	—
	硬化膜厚 (mm)	>10	—	<1	>10	>10	<1	>10	>10	>10	>10	—

【0071】

表1の実施例1～6、比較例1～5で使用したMDI末端ウレタンプレポリマー、TMXDI末端ウレタンプレポリマーは、以下の手順により合成された。それ以外の化合物は市販品を使用した。なお、上記プレポリマーの合成に用いる化合物は市販品を使用した。

(i) MDI末端ウレタンプレポリマーの合成

ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) (コスモネートPH、三井化学社製) と、3官能ポリプロピレングリコール (エクセノール5030 (平均分子量5000)、旭硝子社製) とを、 $\text{NCO}/\text{OH}=2.0$ となるように調製し、70℃で8時間加熱攪拌することにより、MDI末端ウレタンプレポリマーを得た。

(ii) TMXDI末端ウレタンプレポリマーの合成

テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) (TMXDI、三井サイテック社製) と、3官能ポリプロピレングリコール (エクセノール5030 (平均分子量5000)、旭硝子社製) とを、 $\text{NCO}/\text{OH}=2.0$ となるように調製し、ジブチルスズジラウレート触媒下で、80℃で8時間加熱攪拌することにより、TMXDI末端ウレタンプレポリマーを得た。

【0072】

〈表中の各成分〉

《主剤》

MDI 末端ウレタンプレポリマー: MDI 末端 PPG (平均分子量 5000)

TMXDI 末端ウレタンプレポリマー: TMXDI 末端 PPG (平均分子量 5000)

エポキシ樹脂: 旭電化工業社製、アデカレジ EP4100E

炭酸カルシウム: 白石カルシウム社製、ビスコライト MBP

《硬化剤》

ジェファーマイン D230: サンテクノケミカル社製、ジェファーマイン D230

NBDA: 三井化学社製、NBDA

ジメチルケトン: 関東化学社製

メチルエチルケトン: 関東化学社製、

ケチミン化合物: ジャパンエポキシレジン社製、エピキュア H-30

水: 蒸留水

可塑剤: 三菱化学社製、アジピン酸ジイソノニル

【0073】

【発明の効果】

本発明は、2液混合型湿気硬化性樹脂組成物の硬化剤として用いることができる硬化剤成分で、(A) 1級アミノ基含有化合物、(B) ケトン化合物、(C) ケチミン化合物、および (D) 水が、平衡関係にあることを基礎として共存していることを特徴とする。この硬化剤成分を硬化剤として用いた本発明の樹脂組成物は、主剤と硬化剤を混合した後の可使時間の調整が容易である。そのため、これまでは硬化剤や硬化触媒など、含有する成分の配合量により行っていた可使時間の調整が、本発明の硬化剤成分の存在比を変化させることにより行えるようになった。混合作業性についても、2液を混合した直後にゲル化することもなく、混合中の発熱も抑制できている。また、本発明の樹脂組成物表面の硬化性は良好で、実用上適した表面の硬化時間を達成している。十分な可使時間が取れて表面の硬化性も良好であるが、2液型の深部硬化性がよいという特性も保たれている。

【0074】

(A) ~ (D) の4成分を共存させるにあたり、(A), (B) の2成分を出発物質としてもよいし、(C) および (D) の2成分を出発物質としてもよい。さらに (A) ~ (D) の任意の3成分を出発物質としてもよく、4成分全てを出発物質としてもよいので、本発明の硬化剤成分を硬化剤として用いるに当たり、より柔軟に硬化剤の選択を行えると共に、可使時間の調整も幅を持たせることができる。本発明を樹脂組成物としたときには、主剤に用いるプレポリマーとして特に制限がないので、今までアミン系硬化剤を用いることが可能であったプレポリマーだけでなく、使用困難であったプレポリマーなどについても、特に制限なく使用することができる。したがって、本発明の硬化剤成分は、プレポリマーの組み合わせによる新規の硬化性樹脂組成物の開発を促進させる効果もある。また、本発明の硬化剤成分を硬化剤として含む樹脂組成物は、建築用シーリング材、塗料、プライマー、自動車船舶等のシーリング材、接着剤、防水材、目止材等の用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1の(a)、(b)は、本発明の硬化剤成分が共存するための基礎となる、平衡反応の1例を示した説明図である。

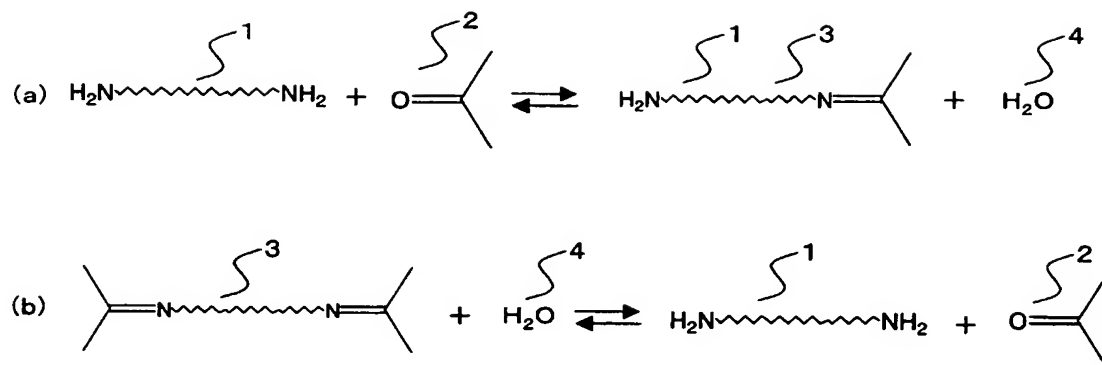
【図2】 図2の(a)、(b)は、本発明の硬化剤成分のうち(C)ケチミン化合物が、それぞれオキサゾリジン化合物、エナミン化合物である場合に、硬化剤成分が共存するための基礎となる、平衡反応の1例を示した説明図である。

【符号の説明】

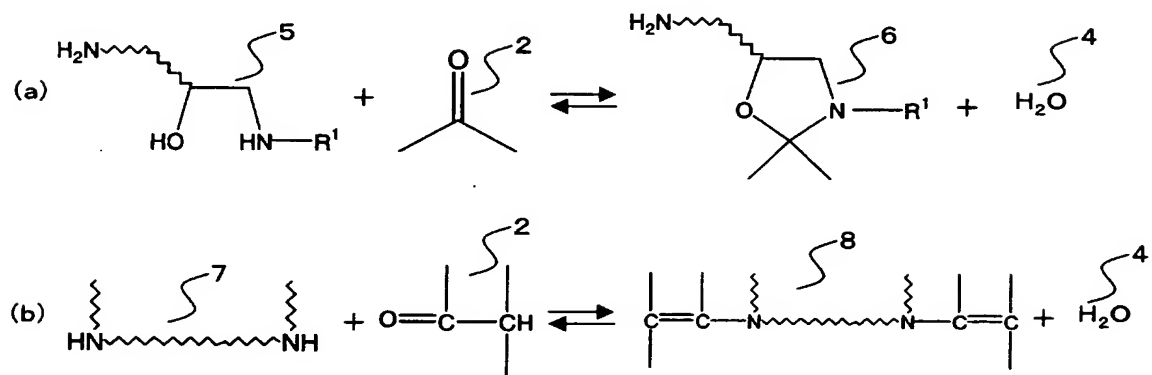
- 1 1級アミノ基含有化合物
- 2 ケトン化合物
- 3 ケチミン化合物
- 4 水
- 5 アミノアルコール
- 6 オキサゾリジン化合物
- 7 2級アミノ基含有化合物
- 8 エナミン化合物

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反応性の高い反応活性基を有するウレタンプレポリマー等、種々のプレポリマーに対して用いることができるアミン系の硬化剤成分で、これを含有する硬化性樹脂組成物を硬化させた時に、表面および深部の硬化性が良好で、可使時間の調整が容易な硬化性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 1級アミノ基含有化合物、(B) ケトン化合物、(C) ケチミン化合物および(D) 水を含むことを特徴とする硬化剤成分、および該硬化剤成分を含む硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 4 5 3 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

氏 名

横浜ゴム株式会社